

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 742 236 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
13.11.1996 Bulletin 1996/46

(51) Int Cl.⁶: **C08F 255/02**, C08L 51/06,
B32B 7/12

(21) Numéro de dépôt: **96400860.1**

(22) Date de dépôt: **23.04.1996**

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FI FR GB IT SE

(30) Priorité: **09.05.1995 FR 9505472**
02.06.1995 FR 9506575

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Beuzelin, Catherine**
64000 Pau (FR)

• **Hert, Marius**
27470 Serquigny (FR)
• **Jammet, Jean-Claude**
27190 Glisolles (FR)
• **Trolez, Yves**
69190 Saint-Fons (FR)

(74) Mandataire: **Neel, Henry et al**
Elf Atochem S.A.,
Dept. Propriété Industrielle,
La Défense 10,
Cedex 42
92091 Paris La Défense (FR)

(54) **Liant de coextrusion à base de polyoléfines greffées**

(57) L'invention concerne un liant comprenant :

(i) un mélange (A) d'au moins un polyéthylène haute densité (A1) et d'au moins un copolymère de l'éthylène (A2), le mélange de (A1) et (A2) étant cogreffé par un monomère tel qu'un acide ou un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou leurs dérivés et le dit mélange (A) cogreffé ayant un rapport MI_{10} / MI_2 supérieur à 18,5.

(ii) MI_{10} désignant l'indice d'écoulement à 190° C sous une charge de 10 kg et MI_2 l'indice sous une charge de 2,16 kg.

Il est utile pour faire des matériaux multicouches, en particulier, des réservoirs d'essence qui comprennent jusqu'à 50 % en poids de matière recyclée, celle-ci provenant des chutes de fabrication et/ou de réservoirs défectueux.

EP 0 742 236 A1

Description

La présente invention concerne un liant de coextrusion à base de polyoléfines greffées, et plus particulièrement, un liant présentant à la fois une viscosité compatible avec la transformation, qui comprend le recyclage d'environ 40 % de la quantité de matière initiale et une dépendance de la viscosité vis-à-vis des vitesses d'élongation et de cisaillement la plus faible possible. Ce liant est utile pour fabriquer des objets multicouches tels que par exemple des réservoirs d'essence pour les automobiles.

Le liant de la présente invention comprend (i) un mélange (A) d'au moins un polyéthylène haute densité (A1) et d'au moins un copolymère de l'éthylène (A2), le mélange de (A1) et (A2) étant cogreffé par un monomère tel qu'un acide ou un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou leurs dérivés et le dit mélange (A) cogreffé ayant un rapport M_{I10} / M_{I2} supérieur à 18,5.

(ii) M_{I10} désignant l'indice d'écoulement à 190° C sous une charge de 10 kg et M_{I2} l'indice sous une charge de 2,16 kg.

Les réservoirs d'essence sont constitués le plus souvent de cinq couches qui sont respectivement :

- du polyéthylène haute densité (PEHD) ;
- un liant ;
- un polyamide (PA) ou un copolymère ayant des motifs éthylène et des motifs alcool vinylique (EVOH) ;
- un liant ;
- du PEHD.

Très souvent, on ajoute une sixième couche entre l'une des couches de liant et l'une des couches de PEHD. Cette sixième couche est constituée des chutes de fabrication consécutives au moulage des réservoirs, de réservoirs non conformes pour une beaucoup plus petite quantité. Ces chutes et réservoirs non conformes sont broyés jusqu'à obtenir des granulés. Ce broyat est ensuite refondu et extrudé directement sur l'installation de coextrusion des réservoirs. Ce broyat pourrait être aussi fondu et regranulé par une machine d'extrusion telle qu'une bi-vis avant d'être réutilisé.

Selon une variante, le produit recyclé peut être mélangé au PEHD des deux couches extrêmes du réservoir. On peut par exemple mélanger les granulés de produit recyclé aux granulés de PEHD vierge de ces deux couches. On peut aussi utiliser toute combinaison de ces recyclages.

Le taux de matière recyclée peut représenter jusqu'à 50 % du poids total du réservoir.

Cette sixième couche comporte donc l'ensemble des matériaux de la structure multicouches, PEHD, liants, PA ou EVOH. La demanderesse a découvert que le liant de l'invention joue le rôle de compatibilisant entre le produit barrière (PA ou EVOH) et le PEHD, mais aussi d'additif choc, voire inhibiteur de résidus catalytiques qui dégradent l'EVOH. Il est de même quand le produit recyclé est mélangé aux PEHD des couches extrêmes.

La demanderesse a aussi découvert que le liant de l'invention a une viscosité du même niveau que celle du PEHD utilisé pour le réservoir.

La demanderesse a aussi découvert que la paraison a une bonne tenue lors de l'extrusion soufflage pour fabriquer le réservoir, on observe aussi une bonne résistance des lignes de ressoudure de fond et du haut du réservoir. En effet, le liant est peu sensible à la vitesse d'élongation, ce qui permet de conserver une épaisseur suffisante au niveau de la ligne de ressoudure, ceci garantissant une bonne adhésion en cet endroit critique.

Un autre avantage du liant de l'invention est le point de fusion pouvant atteindre 125 à 135° C (mesurée par DSC), ce qui permet de limiter l'effet "pincement" par une rapide montée en viscosité.

L'art antérieur a déjà décrit des liants à base de polyoléfines greffées.

US 4 058 647 décrit des polyoléfines greffées qu'on mélange avec des caoutchoucs ayant une viscosité Mooney entre 40 et 150 pour faire des liants. La polyoléfine peut être un PEHD, un copolymère éthylène-butène, éthylène-héxène ou du polypropylène. Le caoutchouc peut être un EPR, un EPDM, ou un NBR (nitrile-butadiène).

Les exemples ne montrent que des bicouches liant / EVOH ou liant / PET (polyéthylène téréphtalate) préparés par pressage de films à chaud sous 40 kg/cm² de pression.

Ces liants ne conviennent pas pour faire des réservoirs par extrusion soufflage.

EP 035 392 décrit un produit multicouche laminé composé de (A) une couche comprenant une résine éthylénique modifiée par greffage provenant d'un polymère éthylénique qui contient éventuellement un comonomère d'alpha-oléfine et qui est greffée avec un acide carboxylique insaturé ou avec un dérivé fonctionnel de cet acide, et (B) une couche de résine polaire contenant de l'oxygène ou de l'azote ou une couche métallique en contact avec la couche (A), la couche (A) comprenant éventuellement un comonomère d'alpha-oléfine, caractérisé par le fait que

(1) la couche (A) est constituée par

(i) 1 à 100 % en poids d'une résine éthylénique modifiée par greffage provenant d'un polymère éthylénique

qui contient 0 à 15 % en mole d'au moins une alpha-oléfine ayant 3 à 30 atomes de carbone, comme comonomère, et qui a un rapport $M_2[\mu]^{-8,77}$ qui n'est pas inférieur à 15 et une densité de 0,88 à 0,98 g/cm³ et,
 (ii) 99 à 0 % en poids d'un polymère éthylénique non modifié contenant 0 à 50 % en mole d'au moins une
 5 alpha-oléfine ayant 3 à 30 atomes de carbone, comme comonomère, et qui a un rapport $M_2[\mu]^{-8,77}$ qui n'est pas inférieur à 15 et une densité de 0,86 à 0,96 g/cm³, et que

(2) la couche (A) a

- (a) une teneur en éthylène qui n'est pas inférieure à 80 % en mole
 10 (b) une teneur en acide carboxylique ou en son dérivé, de 0,01 à 10 % en poids rapportée au poids de la couche (A),
 (c) une densité de 0,88 à 0,98 g/cm³, et
 (d) un rapport M_{10} / M_2 de 5 à 18, où M_2 est l'indice d'écoulement en masse fondue à 190° C sous une charge de 2,16 kg, M_{10} est l'indice d'écoulement en masse fondue à 190° C sous une charge de 10 kg et $[\mu]$
 15 est la viscosité intrinsèque (dl/g) d'un polymère mesuré à 135° C sur une solution dans la décane.

Ce produit peut convenir pour de petits récipients tels que des bouteilles mais pas pour des réservoirs extrudés soufflés.

Le PEHD (A1) est un produit connu en soi.

20 Le copolymère (A2) peut être par exemple un élastomère éthylène / propylène (EPR) ou éthylène / propylène / diène (EPDM).

(A2) peut être aussi un polyéthylène de très basse densité (VLDPE) qui est soit un homopolymère de l'éthylène, soit un copolymère de l'éthylène et d'une alpha oléfine.

25 (A2) peut aussi être un copolymère de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi (i) les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, (ii) les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, (iii) les acides dicarboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, leurs hemiesters, leurs anhydrides.

Avantageusement, (A2) est choisi parmi l'EPR, le VLDPE, les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle ou les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique.

30 Les monomères de greffage sont choisis notamment parmi l'acide (méth)acrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'anhydride itaconique, l'anhydride maléique ou un anhydride maléique substitué, comme l'anhydride diméthyl maléique, ou encore un sel, amide, imide et ester d'un acide carboxylique à insaturation éthylénique, comme le maléate mono-et disodique, l'acrylamide, le maléimide et le fumarate de diéthyle. L'anhydride maléique et l'acide maléique sont préférés.

35 Le greffage peut être effectué par une méthode connue consistant à faire fondre le mélange de polymères (A1) et (A2) à greffer, à y ajouter du monomère de greffage et de 50 à 20 000 ppm, par rapport au(x) polymère(s), d'un initiateur de polymérisation radicalaire, à mélanger de façon à obtenir une distribution uniforme du monomère de greffage et de l'initiateur dans le mélange de (A1) et (A2) polymères, à malaxer le mélange résultant dans une extrudeuse à une température supérieure au point de fusion des polymères, à extruder le polymère greffé résultant en un article façoné, en pastilles ou autres formes qui sont ensuite utilisées telles quelles ou en mélange avec d'autres polymères,
 40 en vue de la coextrusion de structures à couches multiples, comme cela sera décrit ci-après.

En dehors de ce greffage en extrudeuse, on peut également citer, comme autre méthode possible, le greffage en solution consistant à dissoudre les polymères à greffer dans un solvant, et à y ajouter le ou les monomères de greffage et l'initiateur pour effectuer la polymérisation par greffage, à une température comprise entre 80 et 150° C.

45 L'initiateur des radicaux libres peut appartenir à différentes familles bien connues de l'homme de métier. Parmi elles, on peut citer les peroxydes, les peresters, les hydroperoxydes et les composés diazoïques. Comme peroxyde, on peut citer le peroxyde dicumyle, le peroxyde de ditertiobutyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, l' α, α' -bis (t-butylperoxy-m-isopropyl)benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexane, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(t-butylperoxy)-3-hexyne. Comme perester, on peut citer le perbenzoate de butyle tertiaire ; comme hydroperoxyde, l'hydroperoxyde de t-butyle et l'hydroperoxyde de cumène, et comme composé diazoïque, l'azobisisobutyronitrile.

50 La quantité de monomère greffé peut varier dans de larges limites, elle peut atteindre 10 parties pour 100 parties du mélange de (A1) et (A2). Avantageusement, des valeurs de 1 000 à 8 000 ppm sont suffisantes et produisent une adhésion suffisante.

Avantageusement, le rapport M_{10}/M_2 du mélange (A) des polymères (A1) et (A2) cogreffés n'est pas supérieur à 35 et de préférence est compris entre 22 et 33.

55 Avantageusement, le M_{20} du mélange (A) des polymères (A1) et (A2) cogreffés est inférieur à 24. M_{20} désigne l'indice d'écoulement à 190° C sous une charge de 21,6 kg.

On peut choisir le PEHD (A1) parmi les PEHD tels que le rapport $1/\text{LOG}(M_{20} / M_2)$ est supérieur à 0,6.

On utilise, pour des raisons pratiques, un liant coloré. Ceci permet de mieux mesurer l'épaisseur des couches de

liant et du produit barrière (PA ou EVOH).

On a donc coloré notre liant sans altération des autres propriétés. Il est recommandé d'augmenter la quantité de monomère greffé car le colorant peut en inhiber une partie.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le mélange (A) était lui-même constitué d'un mélange (A') et d'un mélange (A''), chacun respectant les caractéristiques de l'invention. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le mélange (A') constitué des polymères A₁ et A₂ cogreffés ne satisfait pas la valeur du rapport MI_{10} / MI_2 . Le mélange (A'') pouvant dans ce cas satisfaire ou non la valeur dudit rapport.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le liant de l'invention comprend, en plus du mélange (A), un autre polymère (B) pourvu que le liant ait un rapport MI_{10} / MI_2 conforme à l'invention.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le liant est constitué d'un mélange (A) ayant un rapport MI_{10} / MI_2 en dehors de l'invention pourvu que son mélange avec (B) ait ce dit rapport conforme à l'invention.

La présente invention concerne aussi un matériau multicouche comprenant au moins deux couches, le liant de la présente invention étant disposé entre elles. Ces deux couches peuvent être identiques ou différentes et choisies parmi les métaux ou les polymères.

A titre d'exemples, on peut citer les matériaux suivants :

PEHD / liant / EVOH et PEHD / liant / PA.

Ces matériaux peuvent être des tubes, des plaques, ou des corps creux. On peut les préparer par coextrusion, couchage, coextrusion soufflage...

La présente invention concerne aussi des réservoirs d'essence tels que décrits plus haut.

La demanderesse a découvert que ces réservoirs ont une très bonne résistance au vieillissement dans les essences. De plus, ces réservoirs, à 5 ou 6 couches, passent le test de chute à 6 m et - 40° C, remplis d'un mélange eau-glycol à 8 bars. On n'observe aucune fissuration.

Exemples

On a utilisé les produits suivants :

Liant 1 selon l'invention : PEHD 75 parties, EPR (VISTALON PE 808) 25 parties cogreffés par l'anhydride maléique (MAH). La quantité de MAH greffée est de 5 000 ppm. Le PEHD a un $MI_2 = 0,9$, un $MI_{20} = 26$ et un rapport 1/LOG (MI_{20}/MI_2) = 0,68.

$MI_{20} = 18$

$MI_{10} / MI_2 = 22,5$

Température de fusion par DSC : 129° C.

Liant 2 selon l'exemple 1 de EP 35392, il a un MI_2 de 43.

Essais de coextrusion

• au laboratoire:

Résultats d'adhérence

5		Machine de coextrusion soufflage Bekum bouteille 3 couches	Coextrusion tube 3 couches	Coextrusion plaque 3 couches
10	Liant 1	Rupture du support > 30 N/cm	Rupture du support > 50 Ncm	14 N/cm
15	Liant 1 coloré	- idem -	- idem -	- idem -
20	Liant 2	19 N/cm	41 N/cm	11 N/cm
25		Structure EVOH / 100 µm Liant / 50 µm PEBD / 650 µm	Structure EVOH / 100 µm Liant / 50 µm PEBD / 1100 µm	Structure EVOH / 100 µm Liant / 50 µm PEHD / 1100 µm

- industriel

30 Sur machine KRUPP KAUTEX

- Réservoir 6 couches : liant, on utilise le Liant 1 pour un réservoir et le Liant 2 pour un autre réservoir.

35	PEHD	/ Liant	/EVOH	/Liant	/Recyclé	/PEHD
	-2,4 mm	100 µm	100 µm	100 µm	2,8 mm	1 mm

Liant 1 : Force d'adhérence : 150 N/cm

Liant 2 : Force d'adhérence : 70 N/cm

- Excellente résistance au vieillissement dans les essences :

à 60° C pendant un mois dans l'essence CM15 (gasoline-méthanol mixtures for material testing, SAE cooperative research report Sept. 1990) et dans l'essence TF-1 (Specification for a gasoline ethanol fuel blend for vehicle material compatibility testing, Tech center Fuel and lubrication).

45 Il n'y a pas de variation de la force de pelage.

On observe aussi une excellente morphologie (fine et régulière) de la couche de recyclé.

Recyclage

50 Une étude de "recyclage" où l'on mélange les 3 constituants de base du réservoir essence :

PEHD (BASF 4261)

EVOH (Soarnol DT 29.03)

55 Liant 1

à des taux correspondants au recyclage du réservoir à essence, à savoir, couche de recyclé de 40 %. Il s'agit du PEHD des couches du réservoir et non pas de celui utilisé pour le liant.

EP 0 742 236 A1

Compositions étudiées :

	Composition 1 (%)	Composition 2 (%)
PEHD	84	81
EVOH	6	9
Liant	10	10

Ces compositions couvrent le domaine de composition de la couche de recyclé après plusieurs générations de recyclage.

Nous montrons, grâce aux résultats de MI à 190° C 21,6 kg, pourquoi le recyclage n'affecte pas la tenue de la paraison et les conditions d'extrusion.

MI PEHD BASF pur	MI Composition 1	MI Composition 2
5,5	4,8	4

Notre liant permet de retrouver un MI proche de celui du produit de base.

On soulignera que si l'on ne met que 5 % de liant, soit une composition :

89 % PEHD 6 % EVOH 5 % Liant	On trouve : MI = 10
------------------------------------	------------------------

et une composition :

86 % PEHD 9 % EVOH 5 % Liant	On trouve : MI = 7
------------------------------------	-----------------------

Ces deux produits sont trop fluides pour une bonne tenue de paraison et une bonne extrusion.

Note : Les mélanges ont été effectués sur une monovis de marque FAIREX de Ø 45 mm et L/D = 26, à partir de granulés de chaque produit.

La vis comporte deux éléments malaxeurs assurant une bonne homogénéité du mélange.

Revendications

1. Liant comprenant :

- (i) un mélange (A) d'au moins un polyéthylène haute densité (A1) et d'au moins un copolymère de l'éthylène (A2), le mélange de (A1) et (A2) étant cogreffé par un monomère tel qu'un acide ou un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou leurs dérivés et ledit mélange (A) cogreffé ayant un rapport MI_{10} / MI_2 supérieur à 18,5
- (ii) MI_{10} désignant l'indice d'écoulement à 190° C sous une charge de 10 kg et MI_2 l'indice sous une charge de 2,16 kg.

2. Liant selon la revendication 1 dans lequel (A2) est choisi parmi l'EPR, le VLDPE, les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle ou les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique.

EP 0 742 236 A1

3. Liant selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le rapport M_{10} / M_2 est inférieur à 35 et de préférence compris entre 22 et 33.
- 5 4. Liant selon l'une quelconque des revendications précécentes dans lequel le M_{20} du mélange (A) des polymères (A1) et (A2) cogreffés est inférieur à 24, M_{20} désignant l'indice d'écoulement à 190° C sous une charge de 21,6 kg.
5. Matériau multicouches comprenant au moins deux couches, le liant des revendications 1 à 4 étant disposé entre elles.
- 10 6. Réservoir comprenant cinq couches qui sont respectivement :
- du PEHD
 - le liant des revendications 1 à 4
 - un PA ou un EVOH
 - 15 - le liant des revendications 1 à 4
 - du PEHD
7. Réservoir à cinq couches selon la revendication 6 dans lequel les couches extrêmes comprennent du PEHD vierge et un mélange de PEHD de liant et de PA ou d'EVOH provenant de chutes de fabrication et/ou de réservoirs recyclés.
- 20 8. Réservoir selon la revendication 6 ou 7 comprenant une sixième couche entre l'une des couches de liant et l'une des couches de PEHD, cette couche étant constituée d'un mélange de PEHD, de liant et de PA ou d'EVOH provenant de chutes de fabrication et/ou de réservoirs recyclés.
- 25 9. Réservoirs selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisés en ce qu'ils passent le test de chute à 6 m à - 40° C, remplis d'un mélange eau-glycol.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 0860

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	US-A-5 346 963 (HUGHES ET AL.) * colonne 4, ligne 26 - colonne 6, ligne 22 * * revendications 1-12 *	1-5	C08F255/02 C08L51/06 B32B7/12
A	EP-A-0 587 005 (MITSUBISHI KASEI)	1-9	
D,A	EP-A-0 035 392 (MITSUI PETROCHEMICAL) * le document en entier *	1-5	
A	US-A-4 762 890 (STRAIT ET AL.) * colonne 2, ligne 16 - ligne 27 *	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08F C08L B32B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30 Juillet 1996	Examineur Andriollo, G
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 150 (02/92) (P/02/92)